

DW.

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 853-789

Classif. Internat.: C 07 C

Mis en lecture le:

21-10-1977

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 21 avril 1977 à 14 h.

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: CIBA-GEIGY AG.,
Klybeckstrasse 141, 4002 Bâle (Suisse),

repr. par l'Office Parotte (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé pour préparer des composés alkylaryliques,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en
Grande-Bretagne le 22 avril 1976, n° 16 290/76.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 21 octobre 1977.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

A. SCHURMANS

T. 40-D

Imp. MINICOBEL 23.F.3.76

BEST AVAILABLE COPY

Br/3205.
Cas 1-10446/MA 1658.

B R E V E T D ' I N V E N T I O N .

Société dite : CIBA-GEIGY AG. , Klybeckstrasse 141,
4002 BALE (Suisse),

- Procédé pour préparer des composés alkylaryliques

Priorité d'une demande de brevet déposée en
Grande-Bretagne le 22 avril 1976 sous le
n° 16290/76.

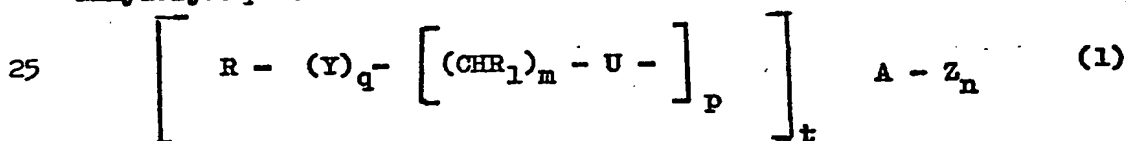
8

La présente invention concerne un nouveau procédé pour préparer des composés alkylaryliques, ainsi que les composés alkylaryliques préparés par ce procédé.

La préparation des éthers et des thioéthers alkylaryliques par la réaction de phénolates alcalins et de thio-
 5 phénolates alcalins avec des halogénures d'alkyle est connue. Ce procédé est toutefois limité aux phénols et thiophénols disponibles ; et comme l'alkylation des phénols et des thiophénols, dans certains cas, est incomplète, des difficultés supplémentaires sont soulevées. De plus, le second réactif, à
 10 savoir l'halogénure d'alkyle, n'est pas disponible à l'état libre sur le marché, et dans le cas des halogénures d'alcoxy-alkyle, ils sont beaucoup plus chers que les matières de départ nécessaires au procédé de la présente invention.

Selon le procédé de la présente invention, la deman-
 15 deresse a obtenu de façon surprenante des composés alkylaryliques avec de très bons rendements. Les produits obtenus ont un degré très élevé de pureté, de sorte que, contrairement aux produits préparés par les procédés antérieurs, ils ne nécessitent dans la plupart des cas aucune purification ultérieure.
 20 Les conditions de la réaction sont simples et le déroulement de la réaction est facile à contrôler.

Le nouveau procédé pour la préparation des composés alkylaryliques de formule



dans laquelle

30 R représente un groupe alkyle (C_1-C_{24}) qui peut être à chaîne ramifiée ou à chaîne droite, un groupe aryle ou aralkyle, éventuellement substitués

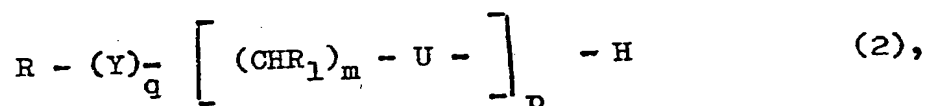
R_1 représente de l'hydrogène, ^{ou} un groupe alkyle en C_1-C_4 et peuvent être individuellement ou ensemble présents dans un quelconque groupe $(CHR_1)_m$,

35 A représente un groupe aryle substitué,

Y représente O, S ou N $\begin{array}{l} \nearrow R_3 \\ \searrow R_4 \end{array}$, R n'étant pas présent dans ce cas ;

853789

- R_3 représente de l'hydrogène, un groupe alkyle (C_1-C_6) éventuellement substitué qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, un groupe aryle ou aroyle, éventuellement substitués,
- 5 R_4 représente un groupe alkyle (C_1-C_6) éventuellement substitué qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, un groupe aryle éventuellement substitué, un groupe acyle ou cycloalkyle ou bien R_3 et R_4 peuvent former ensemble une chaîne alkylène en C_2-C_7 , éventuellement interrompue par d'autres hétéro-atomes,
- 10 U représente O ou S,
- Z représente un groupe attirant les électrons, particulièrement le groupe NO_2 ,
- n vaut 1 ou 2,
- 15 m est un nombre entier de 1 à 6,
- p vaut 0 ou un nombre entier de 1 à 3,
- q est 0 ou 1, et
- t est 1 ou 2,
- est caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de composés de formule :
- 20



- en présence de cations, par exemple en présence de métaux alcalins ou d'ions ammonium,
- 25 avec des composés de formule



- où X représente de l'halogène, et peut être présent une ou plusieurs fois, et les autres symboles ont les significations données dans la formule (1), dans un système à deux phases dont une phase est l'eau et l'autre phase comprend le réactif (3) sous forme liquide ou en solution dans un solvant organique ou un mélange de solvants non miscibles avec l'eau, le réactif (2) étant présent soit dans une phase, soit dans les deux phases, en
- 30 présence de 0,01 à 40 % en moles, par rapport à la quantité du composé (3), de composés d'ammonium ou de phosphonium, quaternaires comme catalyseurs tout en mélangeant énergiquement, dans une zone de pH alcalin.
- 35

053789

Le radical A de la formule (3) peut être substitué par un ou plusieurs substituants. Des substituants appropriés sont par exemple : des halogènes, des groupes NO₂, alkyle-

(C₁-C₁₈), alcoxy-(C₁-C₁₈), aryloxy, particulièrement phénoxy,
 5 CN, CF₃, SO₂A, -N = N-aryle, -NH-CO-NH₂, NR₁R₂, SO₂R₁,
 SO₂NR₁R₂, COR₁, COOR₁ ou CONR₁R₂, R₁ et R₂ étant identiques
 ou différents et représentant en particulier H, des groupes al-
 kyle-(C₁-C₁₂) ou aryle, tels que phényle. Comme radical aryle,
 10 A représente particulièrement un radical benzène ou naphthalène.

Des exemples de groupes attirant les électrons selon
 le symbole Z sont les groupes NO₂ et CN, et spécialement le
 groupe NO₂.

Comme constituants de départ de formule (2) on peut
 15 citer des alcools tels que n-octanol, nonanol, alcool cétylique,
 hexadécanol et alcool tétracosylique ; des thiols tels que
 octylmercaptan et tertio-dodécyl-mercaptan ; des produits types
 cellosolve, tels que éthylèneglycol-monométhyléther, éthylène-
 glycol-monoéthyléther, éthylèneglycol-monopropyléther ;
 20 éthylèneglycol-mono-isopropyléther, éthylèneglycol-monobutylé-
 ther, éthylèneglycol-monoisobutyléther, éthylèneglycol-mono-
 pentyléther, éthylèneglycol-mono-isoamyléther, éthylèneglycol-
 monohexyléther, éthylèneglycol-monoallyléther ; des substances
 types Carbitol, tels que diéthylèneglycol-monométhyléther,
 25 diéthylèneglycol-monoéthyléther, diéthylèneglycol-monopropylé-
 ther ou diéthylèneglycol-monobutyléther, ainsi que 1-méthoxy-
 2-propanol, 1-méthoxy-3-propanol, 1-méthoxy-4-butanol,
 1-méthoxy-5-pentanol, 1-méthoxy-6-hexanol, triéthylèneglycol-
 monométhyléther, triéthylèneglycol-monoéthyléther, 2-méthoxy-
 30 éthane-1-thiol-, 2-méthoxy-propane-1-thiol, 2-phénoxy-éthanol,
 2-phénoxy-propanol, 2-phénoxy-butanol, 2-diméthyl-amino-étha-
 ne-1-thiol, 2-diméthylamino-propane-1-thiol, N-(2-hydroxyéthyl)-
 -aniline, N-(2-hydroxyéthyl)-o-toluidine, N-(2-hydroxyéthyl)-
 m-toluidine, N-(2-hydroxy-éthyl)-p-toluidine, N-(2-hydroxy-
 35 éthyl)-m-chloroaniline, N-(2-hydroxyéthyl)-p-chloroaniline,
 N-(2-hydroxyéthyl)-m-nitraniline, N-(2-hydroxyéthyl)-m-bromo-
 aniline, N-(2-hydroxyéthyl)-m-trifluorométhyl-aniline, N-(2-hy-
 droxyéthyl)-cyclohexylamine, N-(2-hydroxyéthyl)-morpholine,
 N-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, N-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidine,
 40 N-(2-hydroxyéthyl)-pipéridine, N-(2-hydroxyéthyl)-benzamide;

053700

2-diméthylamino-éthanol, 2-diéthylaminoéthanol, 3-diméthylamino-1-propanol ou N-(2-aminoéthyl)-aminoéthanol.

Comme composés de formule (3) $X-A-Z_n$, on peut citer

5 2-chloronitrobenzène, 4-chloro-nitrobenzène, 4-fluoronitrobenzène, 4-bromonitrobenzène, 4-iodonitrobenzène, 2,4-difluoronitrobenzène, 2,4-dichloronitrobenzène, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrofluorobenzène, 3,4-dinitrochlorobenzène, 3,4-dichloronitrobenzène, 2,6-dichloronitrobenzène, 2-nitro-5-chloraniline, 4-nitro-3-chloraniline, 2-nitro-3,5-dichloraniline,

10 2-nitro-4,5-dichloraniline, 2-nitro-5,6-dichloraniline, 2-nitro-4-méthyl-5-chloraniline et 2-nitro-4-éthyl-5-chloraniline.

Des catalyseurs utilisables selon la présente invention sont des composés d'ammonium ou de phosphonium quaternaires tels que bromure de tétrabutylammonium, ou chlorure de tétrabutylammonium, chlorure de dodécyltriméthylammonium,

15 chlorure de n-hexadécyltributylammonium, chlorure de tétrapropylammonium, bromure de n-hexadécyltributylphosphonium, chlorure de benzyltriéthylammonium, bromure de benzyltributylammonium, bromure de benzyltriethylammonium, bromure de benzyltriéthylammonium, bromure de benzyltrihexylammonium, bromure de benzyltrioctylammonium, iodure de tétrabutylammonium, chlorure de

20 trioctylméthylammonium, bromure de N-octylpyridinium, bromure de N-dodécylpyridinium, bromure de cyclohexyltriéthylammonium, bromure de n-dodécyltriéthylammonium, bromure de n-octyltributylammonium, bromure de n-hexadécyltriméthylammonium, bromure de n-hexadécyltriéthylammonium, bromure de n-hexadécyltripropylammonium, chlorure de tétrabutylphosphonium, bromure de tétrap

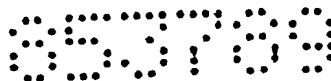
25 phénylphosphonium, bromure de trioctylméthylphosphonium, bromure de trioctyléthylphosphonium, chlorure de n-dodécyl-bis-(β -hydroxyéthyl)-benzylammonium et chlorure de n-hexadécyl-tri-(β -hydroxyéthyl)-ammonium.

30

Il est avantageux d'avoir des catalyseurs solubles à la fois dans l'eau et dans la phase organique. La phase organique peut contenir un solvant. Des solvants organiques appropriés non miscibles avec l'eau sont en particulier par exemple

35 des hydrocarbures chlorés aliphatiques et aromatiques, tels que tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, particulièrement chlorure de méthylène et chloroforme, ou monochlorobenzène et dichlorobenzène.

f



La réaction est effectuée dans des récipients de laboratoire ordinaires équipés de réfrigérant à reflux et d'agitateur ou dans des autoclaves équipés d'agitateurs, ce qui fait que la réaction peut être effectuée soit sous pression, soit sans pression.

La température de la réaction varie entre de larges limites depuis la température ambiante jusqu'à 120°C et dépend de la réactivité des constituants utilisés. Si, par exemple, dans le composé de formule (2), U représente S, alors la réaction peut être effectuée entre la température ambiante et 50°C ; mais si U représente de l'oxygène, alors la température de la réaction est comprise avantageusement entre 80° et 110°C.

Le réactif de formule (2) est avantageusement utilisé en petit excès stoechiométrique ; mais éventuellement jusqu'à un excès de 50 % par rapport au constituant X-A-Z_n.

La réaction est effectuée dans un milieu alcalin. Le constituant alcalin peut être ajouté, par exemple, sous forme d'une solution aqueuse concentrée (environ 10 % à 50 %) avant le début de la réaction du constituant de formule (2). Cette teneur en eau est suffisante dans la plupart des cas pour la formation du système en deux phases (mélange-eau-solvant). En utilisant des liqueurs alcalines fortement concentrées, il faut ajouter de l'eau dans certains cas. Le procédé est décrit en détail de la façon suivante :

Le constituant de départ de formule (2) peut être sous forme d'une solution ou d'une suspension aqueuse, alcalines, et la solution ou la suspension devront montrer nettement une réaction alcaline. Cette solution est placée dans un récipient laboratoire, ou l'on ajoute une solution du réactif X-A-Z_n dans un solvant non miscible avec l'eau ; le catalyseur, tel que défini, est ensuite ajouté et l'agitation est maintenue environ jusque pendant 10 heures à une température comprise entre la température ordinaire et 120°C. Le solvant et, si nécessaire, également les réactifs n'ayant pas réagi sont ensuite éliminés du système réactionnel par entraînement à la vapeur d'eau, et peuvent être réutilisés pour un nouveau mélange de départ, le mélange réactionnel est ensuite refroidi, le précipité formé est séparé par filtration et lavé avec de l'eau jusqu'à neutralité.

Un autre procédé pour effectuer la réaction selon la

présente invention comprend l'addition du réactif $X-A-Z_n$ au mélange réactionnel sans la présence d'un solvant, auquel cas le réactif $X-A-Z_n$ lui-même forme la phase organique, ou simultanément avec le réactif de formule (2) forme la phase organique.

Le produit de formule (1) obtenu est suffisamment pur pour subir le traitement ultérieur. Les rendements sont en général supérieurs à 70 % de la théorie.

Les composés de formule (1) préparés selon le nouveau procédé sont des produits intermédiaires valables pour la synthèse de colorants, par exemple après réduction préalable des groupes nitro et la sulfonation éventuelle en tant que composés diazoïques, pour former des colorants azoïques.

Comparativement au procédé de fabrication décrit initialement, utilisant des halogénures et des phénolates d'alkyle, le procédé de la présente invention est surprenant du fait qu'avec les composés hydroxylés de formule (2), ou avec les composés alcalins ou les composés d'ammonium de ces produits, on peut obtenir aux basses températures de réaction du procédé de la présente invention un degré de conversion des réactifs très élevé, ainsi que le produit résultant sous une forme très pure.

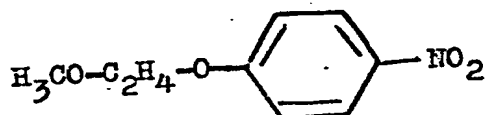
Dans le procédé conforme à la présente invention, la réaction est effectuée dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'un solvant non miscible avec l'eau. L'exécution du procédé est simple et, après traitement du mélange réactionnel, par exemple au moyen de l'entraînement à la vapeur d'eau, il est possible, si un solvant a été utilisé, de le remettre en oeuvre dans le mélange réactionnel suivant, afin de diminuer la contamination de l'environnement.

Finalement les avantages du nouveau procédé comportent en outre la grande simplicité dans les aspects techniques du procédé.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après dans lesquels les températures sont données en degrés centigrades et les parties (T) sont données en poids.

Exemple 1

Un mélange de 40 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 % et de 60 ml d'éthylèneglycol-monométhyléther, est agité pendant 15 minutes dans un autoclave en acier de 0,5 litre; on ajoute alors la suspension de 78,8 g de parachloronitrobenzène et de 9,6 g du catalyseur bromure de tétrabutylammonium, dans 150 ml de chlorobenzène. Ce mélange réactionnel est maintenu pendant 4 heures, tout en agitant énergiquement, à une température interne de 100°. Après refroidissement, le produit de la réaction s'est partiellement cristallisé. Le chlorobenzène utilisé est séparé par entraînement à la vapeur d'eau et est utilisé de nouveau pour le mélange réactionnel suivant. La solution restante est refroidie tout en agitant, ce qui permet d'obtenir à 55° - 60°C, le produit de réaction de formule :



sous forme d'un précipité en gros cristaux légèrement colorés en jaune. Le produit de la réaction est lavé jusqu'à neutralité avec de l'eau et séché sous vide, ce qui permet d'obtenir 82 g de produit (83 % de la théorie) fondant à 79° - 82°.

Si on opère comme dans l'exemple 1, en utilisant à la place de l'éthylèneglycol-monométhyléther des quantités appropriées des alcools ou des thiols donnés dans la colonne I du tableau I et des halogénobenzènes indiqués dans la colonne II, on obtient alors les éthers alkylaryliques mentionnés dans la colonne III.

Tableau I




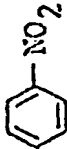
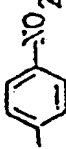
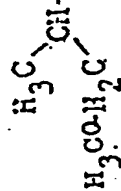
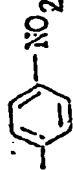
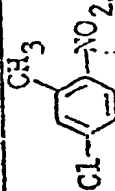
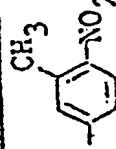
Ex.	I		III	
	Alcool	Halogénobenzène	Éther allylarylique	
2	$\text{H}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$		$\text{H}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$	
3	$\text{H}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	"	$\text{H}_3\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	
4	$\text{H}_3\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{H}$	"	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$	
5	$\text{H}_3\text{CO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3-\text{H}$	"	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$	
6		"	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	
7	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$	

Tableau 1 (suite)

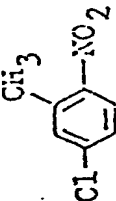
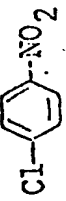

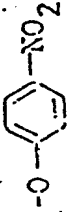

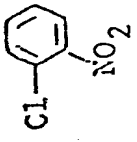
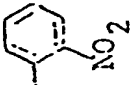
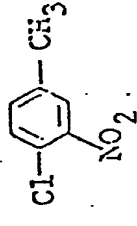
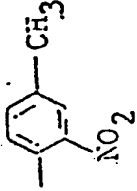
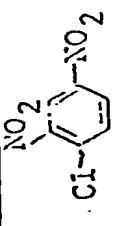
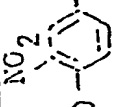
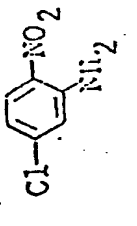
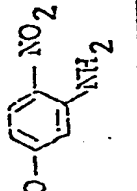
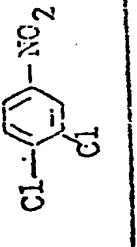
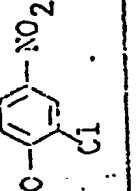
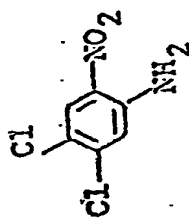
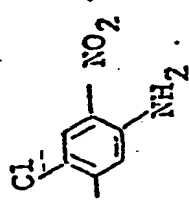
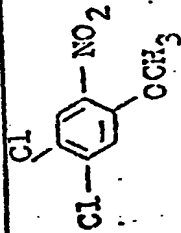
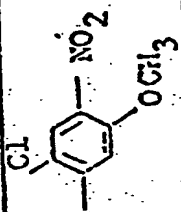
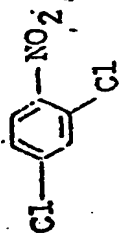
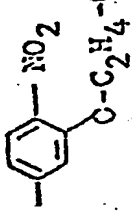
Ex.	I	II	III
8	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$		$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NO}_2$
9	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	"	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NO}_2$
10	$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
11	$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	"	$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
12	$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	"	$\text{H}_7\text{C}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
13	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$	"	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
14	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	"	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

Tableau 1 (suite)

Ex.	I	II	III
15	$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$		$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 
16	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$	"	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 
17	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ 
18	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ 
19	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ 
20	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ 
21	"		$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Cl})$ 

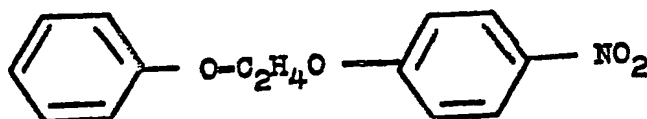
00780

Tableau 1 (suite)

Ex.	I	II	III
22	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		 $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$
23	"		 $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$
24	$2 \text{ H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$		 $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$

Exemple 25

2,2 g d'hydroxyde de sodium sont dissous dans 20 ml d'eau dans un ballon rond de 100 ml, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux. On ajoute ensuite 7,6 g de 2-phénoxyéthanol, 7,88 g de para-chloro-nitrobenzène et 1,33 g du catalyseur : bromure de tributylbenzylammonium, et le tout est chauffé au reflux pendant 8 heures. Après refroidissement, le produit de la réaction de formule :



est obtenu sous forme d'un précipité jaune clair qui est séparé par filtration, lavé à neutralité et séché sous vide. Rendement : 11,3 g soit 87 % de la théorie ; p.f. 83° - 85°.

Avec ce procédé il est possible d'effectuer la réaction dans un milieu aqueux, sans ajouter de solvant organique. Des rendements élevés identiques sont obtenus si on remplace le 2-phénoxyéthanol par le 2-phénoxypropanol ou par le 2-phénoxybutanol, toutes autres conditions restant les mêmes.

Exemples 26 à 37

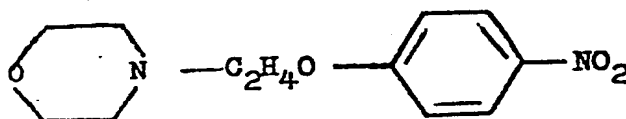
On opère comme indiqué dans l'exemple 25, sauf qu'on utilise à la place du 2-phénoxyéthanol, des quantités appropriées des composés hydroxylés ou thiols donnés dans la colonne I du tableau 2, on obtient alors les éthers alkylaryles indiqués dans la colonne II.

Tableau 2

Ex	I Composé hydroxyle ou thiol	II Ether alkylarylique
26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
27	$(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
28	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
29	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
30	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
31	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
32	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
33	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
34	$t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	$t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
36	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
37	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$

Exemple 38.

Dans un autoclave en acier de 100 ml, on ajoute à la solution de 5,0 g d'hydroxyde de sodium dans 20 ml d'eau, 14,4 g de N-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, 3,2 g du catalyseur: bromure de tétrabutylammonium, ainsi que la solution de 15,75 g de para-chloronitrobenzène dans 30 ml de chlorobenzène. Après avoir fermé l'autoclave, le mélange en deux phases est maintenu pendant 8 heures, sous une bonne agitation, à une température de 100°. Après séparation du chlorobenzène par entraînement à la vapeur d'eau, le produit de la réaction de formule :



15

précipite par refroidissement de la solution aqueuse, sous forme d'un produit jaunâtre qui est séparé par filtration, lavé à neutralité et séché sous vide.

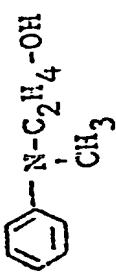
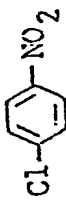
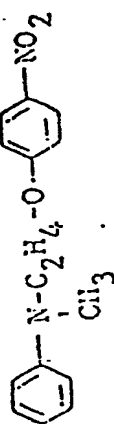

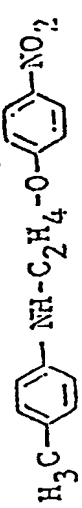
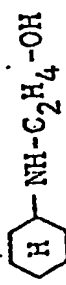
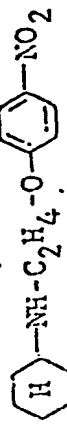
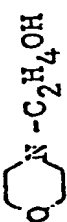
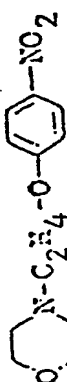
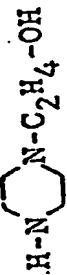
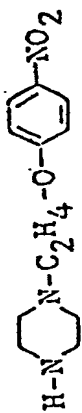
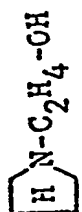
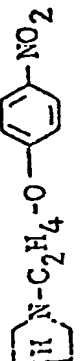
20

Si on effectue le procédé décrit dans l'exemple 38, mais en utilisant à la place de la N-(2-hydroxyéthyl)-morpholine des quantités appropriées des composés hydroxylés ou thiols donnés dans la colonne I du tableau 3 et des halogénobenzènes donnés dans la colonne II, on obtient les éthers alkylaryliques donnés dans la colonne III.

25

8

Tableau 3

Ex.	I		III	
	Composé hydroxyle	Halogénobenzène	Ether alkylarylique	
39				
40		"		
41		"		
42		"		
43		"		
44		"		

05309

Tableau 3 (suite)

Ex.	I	II	III
45			
46		"	
47		"	
48		"	
49		"	
50		"	

Exemple 51

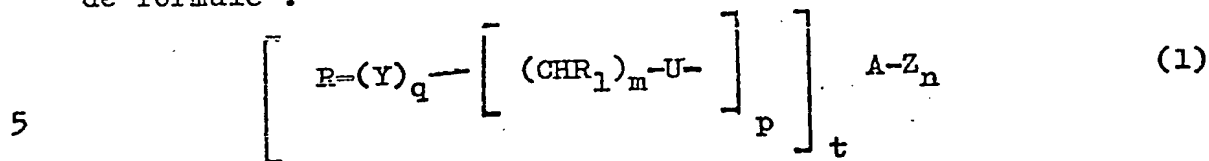
8 Dans un ballon a fond rond de 500 ml/d'un agitateur muni mécanique, on place un mélange de 27,2 g de 3-phényl-1-propanol, 160 ml d'hydroxyde de sodium en solution aqueuse à 30 % et 34,6 g de 1-chloro-4-nitrobenzène. Après avoir ajouté 7,2 g du catalyseur : bromure de benzyltributylammonium, on chauffe le mélange au reflux à 112° , pendant 8 heures tout en agitant énergiquement.

0 On effectue ensuite l'entraînement du mélange réactionnel à la vapeur d'eau. Après avoir recueilli 1 litre de distillat, on refroidit le mélange et on l'extrait avec du toluène . L'extrait toluénique est séché et concentré sous pression réduite pour obtenir le 4-(3-phénylpropoxy)-1-nitrobenzène.
Rendement : 38,6 g = 75 % de la théorie ; P.F. 76° - 78° .

f

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour préparer des composés alkylaryliques de formule :



dans laquelle

R représente un groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, un groupe aryle ou aralkyle, éventuellement substitués ,

R₁ représente de l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone et qui peuvent être individuellement ou ensemble présents dans un quelconque groupe (CHR₁)_m ,

A représente un groupe aryle substitué ,

Y représente de l'oxygène, du soufre ou le groupe $N \begin{matrix} \swarrow R_3 \\ \searrow R_4 \end{matrix}$,
R n'étant pas présent dans ce cas ,

R₃ représente de l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué, qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, un groupe aryle ou aroyle, éventuellement substitués ;

R₄ représente un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué, qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, un groupe aryle éventuellement substitué, un groupe acyle ou cycloalkyle ou bien R₃ et R₄ peuvent former ensemble une chaîne alkylène de 2 à 7 atomes de carbone, éventuellement interrompue par d'autres hétéro-atomes,

U représente de l'oxygène ou du soufre,

Z représente un groupe attirant les électrons, en particulier le groupe NO₂ ,

n représente 1 ou 2,

m est un nombre entier de 1 à 6 ,

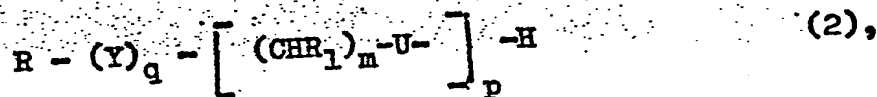
p vaut 0 ou bien est un nombre entier de 1 à 3 ,

q est 0 ou 1 , et

t est 1 ou 2 ,

ce procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction de composés de formule :

85789



en présence de cations, par exemple de métaux alcalins ou d'ions ammonium ,
avec des composés de formule :



0 dans laquelle X représente de l'halogène , et peut être présent une ou plusieurs fois, et les autres symboles ont les mêmes significations que dans la formule (1), dans un système à deux phases, une phase étant l'eau et l'autre phase étant le réactif (3) sous forme liquide ou bien en solution dans un solvant ou dans un mélange de solvants organique(s) non miscible(s) avec l'eau, le réactif (2) étant présent soit dans l'une soit dans les deux phases, en présence de 0,01 à 40 % en mole par rapport à la quantité du composé (3), de composés d'ammonium ou de phosphonium, quaternaires, comme catalyseurs, tout en mélangeant énergiquement dans une zone de pH alcalin.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée dans un système à deux phases dont une phase est l'eau, dans laquelle le réactif (2) est introduit dans la réaction, et l'autre phase est la masse fondue du réactif (3).

25 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée dans un système à deux phases dont une phase est l'eau dans laquelle le réactif (2) est introduit dans la réaction, et l'autre phase comprend un solvant organique ou un mélange de solvants non miscibles avec l'eau, dans lequel le réactif (3) est amené à réagir.

30 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on préfère des composés de formule (1) , dans lesquels p et t valent 1, q vaut 0, et les autres indices ont les mêmes significations que données précédemment.

35 5. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le réactif $X-A-Z_n$ est ajouté sous forme solide au mélange réactionnel et est fondu par chauffage.

6. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le symbole A porte un ou plusieurs des

853789

substituants suivants : halogène, un groupes nitro, alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, aryloxy, surtout phénoxy, CN, CF_3 , SO_2A , $-N = N$ -aryle, $-NH-CO-NH_2$, $-NR_1R_2$, SO_2R_1 , $-SO_2NR_1R_2$, COR_1 , $COOR_1$ ou

5 $CONR_1R_2$, où R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents et représentent surtout de l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe aryle, tel que phényle.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé par le fait que A représente un radical benzène ou naphthalène.

10 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que Z en tant que groupe attirant les électrons, représente le groupe NO_2 .

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée à des températures comprises entre la température ordinaire et $120^\circ C$.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on utilise comme solvant organique non miscible avec l'eau, des hydrocarbures chlorés aliphatiques et aromatiques, en particulier tels que le monochlorobenzène, le dichlorobenzène, le chlorure de méthylène ou le chloroforme.

Bruxelles, le 21 avril 1977.

P.Pon. Société : CIBA-GEIGY AG.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.